

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

17. 3. 2004

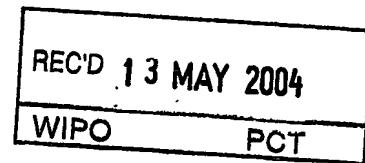
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 2月 17日

出願番号
Application Number: 特願 2003-038326
[ST. 10/C]: [JP 2003-038326]

出願人
Applicant(s): 東都化成株式会社

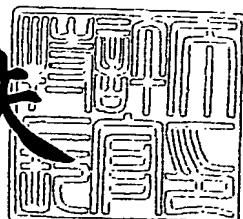


**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 4月 22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 1033015
【提出日】 平成15年 2月17日
【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿
【国際特許分類】 C08G 59/04
【発明の名称】 高純度エポキシ樹脂の製造方法およびエポキシ樹脂組成物
【請求項の数】 8
【発明者】
【住所又は居所】 東京都江戸川区東葛西3丁目17番14号 東都化成株式会社 製品研究所内
【氏名】 朝蔭 秀安
【発明者】
【住所又は居所】 東京都江戸川区東葛西3丁目17番14号 東都化成株式会社 製品研究所内
【氏名】 斎藤 宣久
【発明者】
【住所又は居所】 東京都江戸川区東葛西3丁目17番14号 東都化成株式会社 製品研究所内
【氏名】 中村 幸夫
【特許出願人】
【識別番号】 000221557
【氏名又は名称】 東都化成株式会社
【代理人】
【識別番号】 100077517
【弁理士】
【氏名又は名称】 石田 敬
【電話番号】 03-5470-1900

【選任した代理人】

【識別番号】 100092624

【弁理士】

【氏名又は名称】 鶴田 準一

【選任した代理人】

【識別番号】 100087871

【弁理士】

【氏名又は名称】 福本 積

【選任した代理人】

【識別番号】 100082898

【弁理士】

【氏名又は名称】 西山 雅也

【選任した代理人】

【識別番号】 100081330

【弁理士】

【氏名又は名称】 樋口 外治

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 036135

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

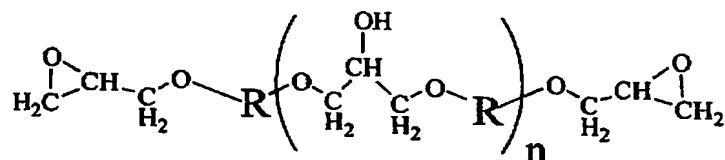
【書類名】 明細書

【発明の名称】 高純度エポキシ樹脂の製造方法およびエポキシ樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (I) :

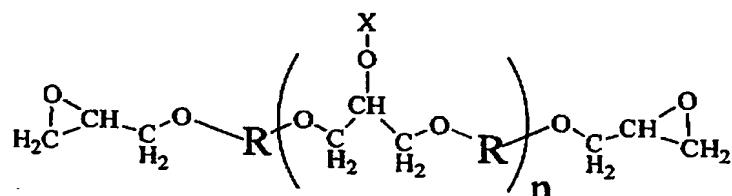
【化 1】



(式中、Rは、2価のフェノール化合物残基及び／又は2価のアルコール化合物残基を示し；そしてnは、その平均値が0より大であり且10以下である数値を示す)

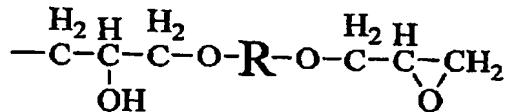
により示されるエポキシ化合物であって、nが0である成分の比率が70%より多く且100%未満であるものを、水酸化アルカリ金属の存在下で、95°C～150°Cの温度において反応せしめ、下記一般式 (II) :

【化 2】



[式中、Rは、2価のフェノール化合物残基及び／又は2価のアルコール化合物残基を示し；nは、その平均値が0より大であり且10以下である数値を示し；そして、Xは、水素原子であるか、又は下記一般式 (III)]:

【化3】



(式中、Rは、前記の意味を有する)

により表される基である]

により示されるエポキシ化合物であって、Xが一般式 (III)により表される基である成分を必ず含むもの、を生成せしめることを特徴とする、全塩素含有量が500ppm未満である高純度エポキシ化合物の製造方法。

【請求項2】 製造されたエポキシ化合物が、90%以上で100%未満の比率の一般式 (I)で示されるエポキシ化合物と、0%より多く10%以下の比率の一般式 (II)で示されるエポキシ化合物とから成ることを特徴とする、請求項1に記載の高純度エポキシ化合物の製造方法。

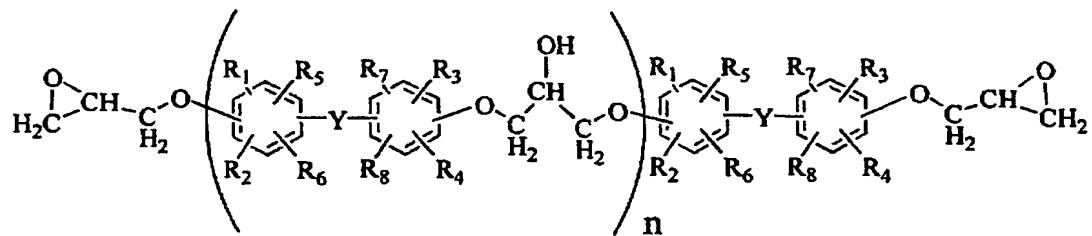
【請求項3】 前記水酸化アルカリ金属が水酸化カリウムであることを特徴とする、請求項1又は2に記載の高純度エポキシ化合物の製造方法。

【請求項4】 前記一般式 (I)で示されるエポキシ化合物 1 kg当たり 5 ~100gの水酸化カリウムを使用し、80%以上の濃度の水酸化カリウム水溶液として反応せしめることを特徴とする、請求項1~3のいずれか1項に記載の高純度エポキシ化合物の製造方法。

【請求項5】 第3級アルコールの存在下で反応させる事を特徴とする請求項1~4のいずれか1項に記載の高純度エポキシ化合物の製造方法。

【請求項6】 前記一般式 (I)で示されるエポキシ化合物が、下記一般式 (IV)：

【化4】



[式中、

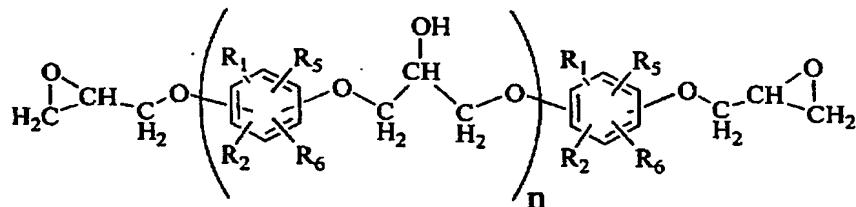
R₁～R₈は、水素原子、アルキル基、アリル基、フェニル基又はハロゲン原子を示し、同一であっても異なっていてもよく；

Yは、直接結合であるか、又は炭素数1～20のアルキル基、アリル基、フェニル基、アラルキル基、ビフェニルアラルキル基、酸素原子、硫黄原子、スルファン基もしくはカルボキシル基であり；そして

nは、その平均値が0より大であり、且10以下である]

により示されるエポキシ化合物、及び／又は下記一般式（V）：

【化5】



[式中、R₁、R₂、R₅及びR₆は、水素原子、アルキル基、アリル基、フェニル基又はハロゲン原子を示し、同一であっても異なっていてもよく；そして

nは、その平均値が0より大であり、且10以下である]

により示されるエポキシ化合物であることを特徴とする、請求項1～5のいずれか1項に記載の高純度エポキシ化合物の製造方法。

【請求項7】 請求項1～6のいずれか1項に記載の製造方法から得られる高純度エポキシ化合物とエポキシ樹脂硬化剤とを必須の成分として含む高純度エ

ポキシ樹脂組成物。

【請求項 8】 請求項1～6のいずれか1項に記載の製造方法により得られる高純度エポキシ化合物とエポキシ樹脂硬化剤を必須の成分として含む電子部品封止材用高純度エポキシ樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は高純度エポキシ化合物を容易に製造することが出来る製造方法及び該高純度エポキシ化合物を使用した信頼性の高い電子部品封止材用エポキシ樹脂組成物を提供する。

【0002】

【従来の技術】

エポキシ樹脂は、その優れた特性により電気・電子、塗料、建築、土木及び接着等の各種分野で広く使用されている。電気・電子分野においては、その優れた電気絶縁特性や耐熱性により、電子部品封止材料として広く使用されている。近年、半導体素子の高集積化、パッケージの小型・薄肉化あるいは実装効率の向上などによりこれらの用途用のエポキシ樹脂においては、より一層の信頼性向上が要求されている。

【0003】

エポキシ樹脂組成物の信頼性を向上させるために、主として2つの面からアプローチが為されている。第1の方法として、エポキシ樹脂に微量存在するハロゲン含有基の低減が挙げられる。エポキシ樹脂中のハロゲン含有基は、加水分解して電気絶縁性の低下やリード線の腐食など電子素子の信頼性に悪影響を及ぼす事が知られている。

【0004】

また、第2の方法として、エポキシ樹脂硬化物の低応力化及び低吸湿化である。従来から半導体封止材用エポキシ樹脂組成物のエポキシ樹脂としてクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、硬化剤としてフェノール系樹脂、充填剤としてシリカ等で構成されているものが広く使用してきた。しかしながら、クレゾールノ

ボラック型エポキシ樹脂は耐熱性に優れるもののその硬化物は可とう性が不足し、これにより成型物にクラックが生じやすい欠点があった。

【0005】

エポキシ樹脂組成物の低吸湿化には、吸湿性の低いシリカなどのフィラーを多量に使用した、いわゆるフィラー高充填タイプのエポキシ樹脂組成物が好ましいが、クレゾールノボラック樹脂を使用するとエポキシ樹脂組成物の成形時の粘度が上昇してしまうために、成形不良や封止する微細な電子部品を損傷する恐れがあるなどの問題点を抱えていた。

【0006】

このような問題点解決のため種々の提案が成されている。エポキシ樹脂組成物の信頼性を向上させるための第1の方法、即ちエポキシ樹脂に微量存在するハロゲン含有基の低減法に関して、例えば特開昭61-136513号公報には、エポキシ樹脂をイソブタノール又は第2級アルコールからなる溶剤の存在下でアルカリ金属水酸化物を加えて反応する方法が開示されている。また、特開昭62-64817号公報では、エポキシ樹脂をアルコール類、アルカリ金属水酸化物、相関移動触媒の存在下で20~50℃の温度で反応する方法が開示されている。

【0007】

前記した特開昭61-136513号公報は、イソブタノール又は第2級アルコールを使用しているため反応中にこれらアルコール類とエポキシ基の反応が起こり、エポキシ当量の上昇を招くため好ましくない。また、前記した特開昭62-64817号公報は、比較的低温で反応しているにもかかわらず相関移動触媒を使用しているのでアルコール類とエポキシ基の反応が起こり易く、更に高価な触媒を使用しているため工業的に不利である。

【0008】

また、特開昭62-256821号公報には、フェノール性水酸基のオルソ位が置換されたビスフェノール類とエピハロヒドリンとから製造された粗エポキシ樹脂を苛性アルカリにて水分量を所定量以下の条件下で処理する事によりエポキシ樹脂中のハロゲン含有量を低減させる方法が開示されている。更に、特開昭63-268723号公報には、多価フェノールとエピハロヒドリンとから製造される粗エポキシ樹

脂にアルカリ金属水酸化物水溶液と疎水性溶剤を添加し、疎水性溶剤と水とを共沸させて水を系外に抜き出しながら再閉環反応を行わせる事により加水分解性ハロゲン含有量を低減する方法が開示されている。

【0009】

前記した特開昭62-256821号公報は、該特許公報の明細書にも記載されているようにフェノール性水酸基のオルソ位が置換されたビスフェノール類とエピハロヒドリンとから製造されたエポキシ樹脂と言う特定の構造以外では、全塩素含量600ppm以下を達成する事が困難であり、また600ppm以下となってもエポキシ基の開環などの好ましくない反応が起こる事が記載されており、工業的に汎用的な手法とは言えない。

【0010】

また、前記した特開昭63-268723号公報は、反応初期に系内水分が高いためエポキシ基と系内の水分がアルカリ金属水酸化物を触媒として反応し、エポキシ基の開環が起こる。その為、 α -グリコールが生成し、エポキシ基含有率の低下を招く恐れがある。更に生成した α -グリコールは、比較的反応性の高い1級アルコール性水酸基を有する。従って、十分低い全塩素含量のエポキシ樹脂を得る場合には、生成した α -グリコールの水酸基とエポキシ基が反応するため好ましくない高分子化やゲルの生成が起こりやすい欠点があった。

【0011】

エポキシ樹脂組成物の信頼性を向上させるための第2の方法、即ちエポキシ樹脂硬化物の低応力化及び低吸湿化では、1分子当たりエポキシ基を2個有する2官能の低分子量エポキシ樹脂組成物を使用する事が有効で、従来から行われてきた。2官能エポキシ樹脂は、架橋密度が低いためその硬化物は、低応力化され更に、低分子量のエポキシ樹脂を使用することで、多量にフィラーを充填したエポキシ樹脂組成物でも成形不良や封止する微細な電子部品を損傷の問題点を解決する事が可能である。しかしながら、これら2官能エポキシ樹脂を使用したエポキシ樹脂組成物は、多官能エポキシ樹脂を使用したエポキシ樹脂組成物と比較して架橋密度が低下する事から、その耐熱性が低下する欠点があった。

【0012】

このような問題点解決のため2官能エポキシ樹脂中に存在するアルコール性水酸基をエピクロルヒドリンと反応させてグリシジルエーテル化し、分子中にグリシジルエーテルの分岐構造を持たせた多官能化の手法が知られている。また、特開平04-353517号公報では、1分子中にフェノール性のグリシジルエーテル基を3以上有するエポキシ樹脂のアルコール性水酸基をエピクロルヒドリンと反応させ、グリシジルエーテル化して耐熱性、耐水性を向上させる手法が開示されている。しかしながら、これらの方法は耐熱性、耐水性の向上には有効であるが、エピクロルヒドリンの様な分子鎖の短いエポキシ基の導入による多官能化は弾性率の上昇を招くため低応力化の観点から問題を抱えていた。

【0013】

特に、近年の半導体素子の高集積化、パッケージの小型・薄肉化あるいは実装効率の向上など著しい進歩によりこれらの用途用のエポキシ樹脂においては、より一層の信頼性向上が要求され、エポキシ樹脂に微量存在するハロゲン含有基の低減と共にエポキシ樹脂硬化物の低応力化及び低吸湿化を同時に満足するエポキシ樹脂が求められているが、これらは未だ提案されていないのが実情であった。

【0014】

【特許文献1】

特開昭61-136513号公報

【特許文献2】

特開昭62-64817号公報

【特許文献3】

特開昭62-256821号公報

【特許文献4】

特開昭63-268723号公報

【特許文献5】

特開平4-353517号公報

【0015】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明は、エポキシ樹脂に微量存在するハロゲン含有基の低減と共に

エポキシ樹脂硬化物の低応力化及び低吸湿化を同時に満足するエポキシ樹脂を提供するものである。

【0016】

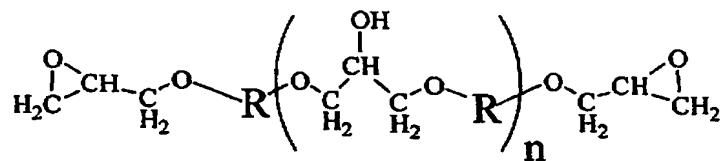
【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、エポキシ樹脂に含まれる全塩素含有量が特定の含有量以下で且つ、特定の分岐構造を持つエポキシ樹脂がこれら諸問題を解決すると言う新たな事実を見出し、本発明を完成するに至ったのである。

【0017】

従って、本発明は、下記一般式（I）：

【化6】



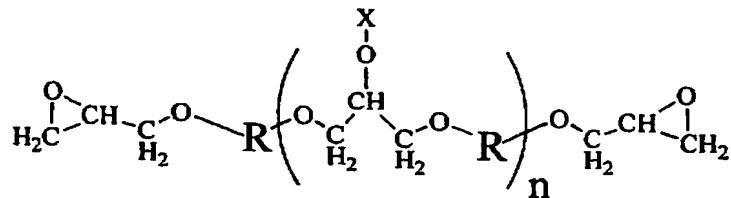
【0018】

（式中、Rは、2価のフェノール化合物残基及び／又は2価のアルコール化合物残基を示し；そしてnは、その平均値が0より大であり且10以下である数値を示す）

により示されるエポキシ化合物であって、nが0である成分の比率が70%より多く且100%未満であるものを、水酸化アルカリ金属の存在下で、95°C～150°Cの温度において反応せしめ、下記一般式（II）：

【0019】

【化7】

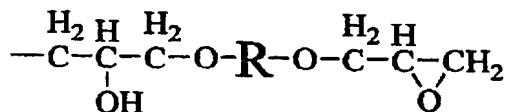


【0020】

[式中、Rは、2価のフェノール化合物残基及び／又は2価のアルコール化合物残基を示し；nは、その平均値が0より大であり且10以下である数値を示し；そして、Xは、水素原子であるか、又は下記一般式 (III)：

【0021】

【化8】



【0022】

(式中、Rは、前記の意味を有する)

により表される基である]

により示されるエポキシ化合物であって、Xが一般式 (III)により表される基である成分を必ず含むもの、を生成せしめることを特徴とする、全塩素含有量が500ppm未満である高純度エポキシ化合物の製造方法を提供する。

【0023】

上記の方法において、好ましい態様の一つによれば、製造されたエポキシ化合物が、90%以上で100%未満の比率の一般式 (I)で示されるエポキシ化合物と、0%より多く10%以下の比率の一般式 (II)で示されるエポキシ化合物とから成る。

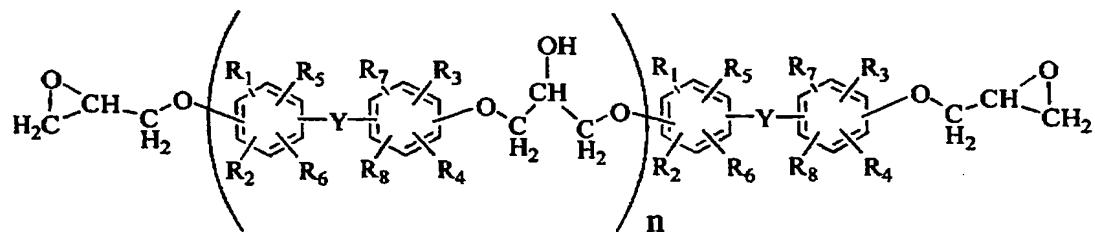
好ましくは、前記水酸化アルカリ金属はが水酸化カリウムである。

前記の方法は、好ましくは、前記一般式（1）で示されるエポキシ化合物 1 k g当たり 5～100gの水酸化カリウムを使用し、80%以上の濃度の水酸化カリウム水溶液として反応せしめることにより実施する。好ましくは、前記の方法では、第3級アルコールの存在下で反応させる。

【0024】

好ましくは、前記一般式（I）で示されるエポキシ化合物は、下記一般式（IV）：

【化9】



【0025】

[式中、

R₁～R₈は、水素原子、アルキル基、アリル基、フェニル基又はハロゲン原子を示し、同一であっても異なっていてもよく；

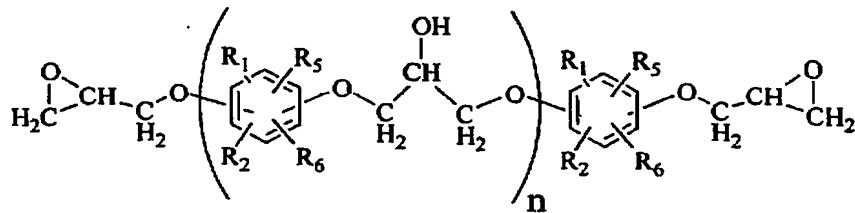
Yは、直接結合であるか、又は炭素数1～20のアルキル基、アリル基、フェニル基、アラルキル基、ビフェニルアラルキル基、酸素原子、硫黄原子、スルファン基もしくはカルボキシル基であり；そして

nは、その平均値が0より大であり、且10以下である]

により示されるエポキシ化合物、及び／又は下記一般式（V）：

【0026】

【化10】



【0027】

[式中、R₁、R₂、R₅及びR₆は、水素原子、アルキル基、アリル基、フェニル基又はハロゲン原子を示し、同一であっても異なっていてもよく；そしてnは、その平均値が0より大であり、且10以下である]により示されるエポキシ化合物である。

本発明は又、上記の製造方法から得られる高純度エポキシ化合物とエポキシ樹脂硬化剤とを必須の成分として含む高純度エポキシ樹脂組成物を提供する。

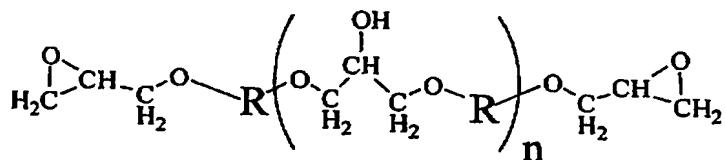
本発明は更に、上記の製造方法により得られる高純度エポキシ化合物とエポキシ樹脂硬化剤を必須の成分として含む電子部品封止材用高純度エポキシ樹脂組成物を提供する。

【0028】

【発明の実施の形態】

本発明のエポキシ樹脂は、下記一般式(I)：

【化11】



【0029】

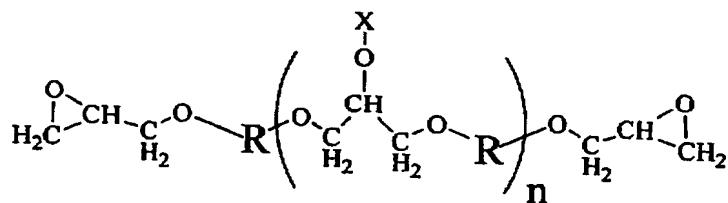
(式中、Rは、2価のフェノール化合物残基及び/又は2価のアルコール化合物残基を示し；そしてnは、その平均値が0より大であり且10以下である数値を

示す)

により示される2官能性エポキシ化合物と、下記一般式 (II) :

【0030】

【化12】

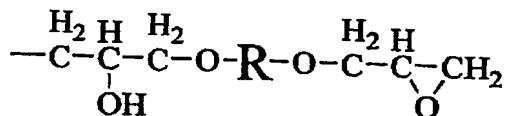


【0031】

[式中、Rは、2価のフェノール化合物残基及び／又は2価のアルコール化合物残基を示し；nは、その平均値が0より大であり且10以下である数値を示し；そして、Xは、水素原子であるか、又は下記一般式 (III)]

【0032】

【化13】



【0033】

(式中、Rは、前記の意味を有する)

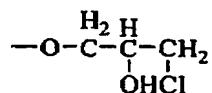
により表される基である]

により示される3官能エポキシ化合物とを含み、全塩素含有量が500ppm以下で割る高純度エポキシ化合物である。ここで全塩素含有量とは、JIS K-7246の方法により測定される塩素量であり、通常、エピクロルヒドリンを使用したエポキシ樹脂で生成するすべての形態の塩素含有基が測定される。

【0034】

具体的には、塩素含有基として、下記式 (VI) :

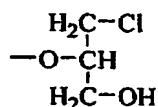
【化14】



【0035】

で示される 1, 2-クロルヒドリン体、下記式 (VII) :

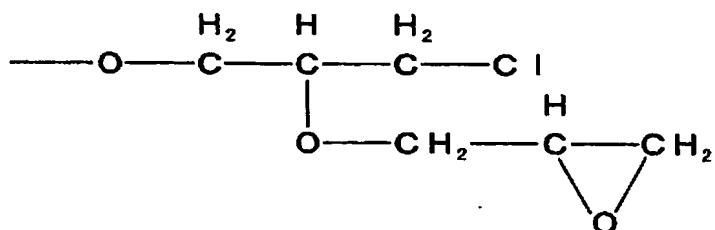
【化15】



【0036】

で示される 1, 3-クロルヒドリン体、及び下記式 (VIII) :

【化16】



で代表されるクロルメチル体が知られている。

【0037】

このうち、1, 2-クロルヒドリン体を主成分とする塩素含有基は、易加水分解性塩素とも呼ばれ、その低減は比較的容易であるが、より高い信頼性を確保するためには、1, 2-クロルヒドリン体を主成分とする易加水分解性塩素の低減のみではなく、式 (VII) に示される 1, 3-クロルヒドリン体及び式 (VIII) に代表されるクロルメチル体等の低減が必要である。特に、エポキシ樹脂に含まれるこれら全塩素含有量が 500ppm 以下なると著しく信頼性に優れたエポキシ樹脂と

なる。より好ましい全塩素含有量は350ppm以下である。

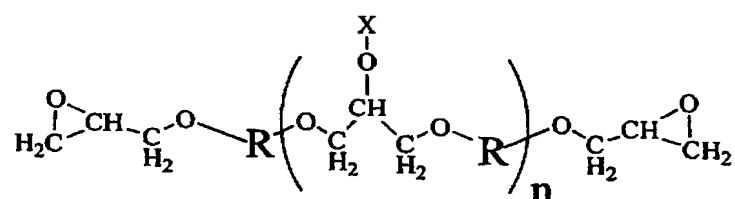
[0038]

本願発明で用いる一般式（I）の2官能性エポキシ化合物のnが0である成分は70%以上であり、且100%未満である。nが0である成分が70%より少ないと粘度の上昇等引き起こすために好ましくない。nが0である成分の好ましい含有量は75%～99%であり、更に好ましくは80%～99%である。なお、nが0である成分の含有量は、示差屈折率計を検出器としたゲルパーミネーションクロマトグラフにより分析し、その含有量は得られたクロマトグラムの面積%から求めた値である。

[0039]

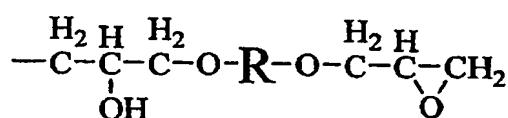
本発明の高純度エポキシ化合物は、下記一般式 (II) に示す。

[化17]



[式中、Rは、2価のフェノール化合物残基及び/又は2価のアルコール化合物残基を示し；nは、その平均値が0より大であり且10以下である数値を示し；そして、Xは、水素原子であるか、又は下記一般式 (III)]：

【化 1 8】



(式中、Rは、前記の意味を有する)

により表される基である】

により示される多官能エポキシ化合物を1～10%含有する。

【0040】

前記一般式（II）で示される多官能性エポキシ化合物は、1分子中にエポキシ基を3個以上有し、多官能化された特定の分岐構造を有する化合物を含む。具体的には、エポキシ化合物中の分子内の水酸基に2官能のエポキシ樹脂が付加した化合物を含む。この化合物は、従来知られているエポキシ化合物中の分子内の水酸基にエピクロルヒドリンを付加して多官能化した化合物と異なり、側鎖の分岐部の分子鎖が長いため、架橋点距離が比較的大きくなる。従って、耐熱性を保持しつつも、弾性率の上昇を招く恐れが少ないと特徴を有している。

【0041】

また、一般式（II）で示される多官能性エポキシ化合物の高純度エポキシ化合物中の好ましい含有量は、1～10%である。1%より少ないと耐熱性の観点から好ましくなく、また、10%を越えると弾性率の上昇を招く恐れがあり、低応力化的観点から好ましくない。より好ましい含有量は、1～6%である。更に好ましくは2～5%である。尚、これら化合物は、紫外可視検出器を用いた高速液体クロマトグラフにて測定波長285nmで測定したもので、その含有量は、得られたクロマトグラムの面積%から求めた値である。また、これら化合物は質量分析計を検出器とした高速液体クロマトグラフにより特定した。

【0042】

本発明の高純度エポキシ化合物の製造方法は、 $n = 0$ である成分の含有量が70%以上で且100%未満である一般式（I）記載の2官能エポキシ化合物に、水酸化カリウムを当該2官能エポキシ化合物1kg当たり5～100g添加して、温度95～150℃で且つ系内の水酸化カリウム水溶液濃度が80%以上で反応する。

【0043】

一般式（I）記載の2官能エポキシ化合物の好適な具体例として、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールC、ビスフェノールK、ビスフェノールZ、ビスフェノールS、テトラメチルビスフェノールA、テトラメチルビスフェノールF、テトラメチルビスフェノールS、テトラメチルビスフェノールZ等のビスフェノール類とエピクロルヒドリンとの反応物であるビスフェノール類の

エポキシ樹脂。ビフェノール、テトラメチルビフェノール等のビフェノール類とエピハロヒドリンとの反応物であるビフェノール型エポキシ樹脂。

【0044】

ジヒドロキシジフェニルスルフィド類としてジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4' -チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)等とエピハロヒドリンとの反応物であるジヒドロキシジフェニルスルフィド型エポキシ樹脂、カテコール、レゾルシン、メチルレゾルシン、ハイドロキノン、モノメチルハイドロキノン、ジメチルハイドロキノン、トリメチルハイドロキノン、モノ-tert-ブチルハイドロキノン、ジ-tert-ブチルハイドロキノン等ジヒドロキシベンゼン類とエピハロヒドリンとの反応物であるジヒドロキシベンゼン型エポキシ樹脂、ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシメチルナフタレン、ジヒドロキシメチルナフタレン等とエピハロヒドリンとの反応物であるジヒドロキシナフタレン型エポキシ樹脂等の公知慣用のエポキシ化合物が例示される。

【0045】

好適に用いられるこれらのエポキシ化合物の繰り返し単位nは平均で10以下(但し、0を含まない)が好ましく、より好ましくは5以下であり、更に好ましくは3以下である。この平均のnは、例えばGPC等により測定した数平均分子量や末端官能基であるエポキシ当量の測定値から求めることができる。

【0046】

また、フェノール類及び/又はナフトール類とアルデヒド類との縮合物、フェノール類及び/又はナフトール類とキシリレングリコールとの縮合物、フェノール類及び/又はナフトール類とイソプロペニルアセトフェノンとの縮合物、フェノール類及び/又はナフトール類とジシクロペンタジエンとの反応物、フェノール類及び/又はナフトール類とビフェニル系縮合剤との縮合物等のフェノール化合物とエピハロヒドリンとの反応物から得られるエポキシ樹脂等が例示される。

【0047】

上記のフェノール類としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、ブチルフェノール、アミルフェノール、ノニルフェノール、ブチルメチルフェノール、トリメチルフェノール、フェニルフェノール等が挙げられ、ナフトール類とし

では、1-ナフトール、2-ナフトール等が挙げられる。

【0048】

更に、アルデヒド類としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、ブチルアルデヒド、バレルアルデヒド、カプロンアルデヒド、ベンズアルデヒド、クロルアルデヒド、ブロムアルデヒド、グリオキザール、マロンアルデヒド、スクシンアルデヒド、グルタルアルデヒド、アジピンアルデヒド、ピメリンアルデヒド、セバシンアルデヒド、アクロレイン、クロトンアルデヒド、サリチルアルデヒド、フタルアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド等が例示される。

【0049】

ビフェニル系縮合剤としてビス（メチロール）ビフェニル、ビス（メトキシメチル）ビフェニル、ビス（エトキシメチル）ビフェニル、ビス（クロロメチル）ビフェニル等が例示される。

【0050】

また、その他的一般式（I）記載の2官能エポキシ化合物の具体例として、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールC、ビスフェノールK、ビスフェノールZ、ビスフェノールS、テトラメチルビスフェノールA、テトラメチルビスフェノールF、テトラメチルビスフェノールS、テトラメチルビスフェノールZ等のビスフェノール類のエチレンオキサイド及び／又はプロピレンオキサイドの付加物とエピハロヒドリンとの反応物であるエポキシ樹脂、ビフェノール、テトラメチルビフェノール等のエチレンオキサイド及び／又はプロピレンオキサイドの付加物とエピハロヒドリンとの反応物であるエポキシ樹脂。

【0051】

ジヒドロキシジフェニルスルフィド類としてジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4' -チオビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）等とエチレンオキサイド及び／又はプロピレンオキサイドの付加物とエピハロヒドリンとの反応物であるエポキシ樹脂、カテコール、レゾルシン、メチルレゾルシン、ハイドロキノン、モノメチルハイドロキノン、ジメチルハイドロキノン、トリメチルハイドロキノン、モノ-tert-ブチルハイドロキノン、ジ-tert-ブチルハイ

ドロキノン等ジヒドロキシベンゼン類とエチレンオキサイド及び/又はプロピレンオキサイドの付加物とエピハロヒドリンとの反応物であるジヒドロキシベンゼン型エポキシ樹脂、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1、4-ジヘササンジメタノールなどのアルコール類とエピハロヒドリンとの反応物であるエポキシ樹脂等が例示できる。

【0052】

本発明の製造方法に係る反応は、アルカリ金属水酸化物をエポキシ化合物1kg当たり5~100g添加して反応する。用いるアルカリ金属水酸化物としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが挙げられるが水酸化カリウムが好ましく、固形ないし水溶液の状態で用いることができる。水酸化カリウムの添加量は、反応させるエポキシ化合物の全塩素含有量によって種々選択されるが、エポキシ化合物1kg当たり5~100gである。

【0053】

5gより少ないと全塩素の十分な低減効果が得られず、また、100gより多くても低減効果が顕著でなく、水酸化カリウムの使用量が多くなりコスト的に不利である。より好ましい添加量は、エポキシ化合物1kg当たり5~80gであり、更に好ましくは10~50gである。一般式(II)で示される多官能性エポキシ化合物の繰り返し単位nは平均で10以下(但し、0を含まない)が好ましく、より好ましくは5以下であり、更に好ましくは3以下である。

【0054】

上記反応の反応温度は95~150°Cである。反応温度が95°Cより低いと全塩素の低減効果及び一般式(II)示される多官能エポキシ化合物の生成が十分でなく、また、150°Cより高い場合はエポキシ基の著しい減少やゲルの発生などが起こり好ましくない。より好ましい反応温度は120~140°Cである。反応は、減圧下、常圧下、加圧下のいずれでも実施できるが、製造設備が安価である常圧下での反応が好ましい。反応温度として10分~10時間行うのが好ましいが、通常30分~5時間である。

【0055】

また、反応系内のアルカリ金属水酸化物水溶液濃度が80%以上となる条件で反

応する事が必要である。反応系内の水分が多いと水分がエポキシ基と反応してエポキシ当量の上昇を招くため好ましくない。従って、反応系内に水分が存在している場合には、水酸化カリウムを添加した時点で80%以上の水溶液濃度になるよう予め脱水処理をする必要がある。この脱水処理は、常圧下もしくは減圧下で加熱して脱水する方法や無水硫酸ナトリウムやモレキュラーシーブなどの脱水剤などを使用する方法などが例示される。

【0056】

これらの反応は、有機溶剤の存在下で反応する事ができる。有機溶剤としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶剤、メタノール、エタノール等のアルコール系溶剤、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ系溶剤、ジオキサン、ジエトキシエタン等のエーテル類、ジメチルホルムアミド等のアミド系溶剤、ジメチルスルホオキシド等の非プロトン系極性溶剤などが例示される。特に好ましくは、メチルイソブチルケトン、トルエンである。また、第四アンモニウム塩や第四ホスホニウム塩などの相関移動触媒を使用しても良い。

【0057】

また、反応に使用される水酸化カリウムの形態として純度90%以上の固体水酸化カリウムが好ましい。固体水酸化カリウムを使用することにより系内への不必要的水分の混入を最小限にすることができる。特に純度95%以上のものがより好ましい。

【0058】

更に、エポキシカギU物と水酸化カリウムとを反応する際に第3級アルコールの存在下で反応させる事が好ましい。第3級アルコールが存在すると反応系内の水分が少ない状態でも水酸化カリウムを分散させる効果がある。従って反応を円滑に進め、反応時間の短縮や水酸化カリウムの使用量の低減をもたらすため好ましい。さらに、第3級アルコールは、第1級及び第2級アルコールと異なってエポキシ基との反応を起こしにくくエポキシ基の減少等、好ましくない反応が起これづらい特徴を持っている。第3級アルコールとしてtert-ブチルアルコールが例示できる。

【0059】

本発明の高純度エポキシ樹脂組成物は、本発明の特定の分岐構造を持つ高純度エポキシ化合物とエポキシ樹脂硬化剤とを必須成分とする電子部品封止用エポキシ樹脂組成物である。また、本発明のエポキシ樹脂組成物は、ビスフェノール型エポキシ樹脂、臭素ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、脂肪族系エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂等の公知慣用のエポキシ樹脂を併用することができる。

【0060】

本発明の高純度エポキシ樹脂組成物はエポキシ樹脂硬化剤を必須成分とするが、エポキシ樹脂硬化剤であれば、公知慣用の硬化剤が使用可能である。その具体例としてビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールC、ビスフェノールK、ビスフェノールZ、ビスフェノールS、テトラメチルビスフェノールA、テトラメチルビスフェノールF、テトラメチルビスフェノールS、テトラメチルビスフェノールZ、ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4' -チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)等のビスフェノール類、また、カテコール、レゾルシン、メチルレゾルシン、ハイドロキノン、モノメチルハイドロキノン、ジメチルハイドロキノン、トリメチルハイドロキノン、モノ-tert-ブチルハイドロキノン、

【0061】

ジ-tert-ブチルハイドロキノン等ジヒドロキシベンゼン類、ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシメチルナフタレン、ジヒドロキシメチルナフタレン、トリヒドロキシナフタレン等ヒドロキシナフタレン類、フェノール類及び/又はナフトール類とアルデヒド類との縮合物、フェノール類及び/又はナフトール類とキシリレングリコールとの縮合物、フェノール類及び/又はナフトール類とインプロペニルアセトフェノンとの縮合物、フェノール類及び/又はナフトール類とジシクロペンタジエンとの反応物、フェノール類及び/又はナフトール類とビフェニル系縮合剤との縮合物等のフェノール化合物等が例示される。

【0062】

上記の、フェノール類としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、ブ

チルフェノール、アミルフェノール、ノニルフェノール、ブチルメチルフェノール、トリメチルフェノール、フェニルフェノール等が挙げられ、ナフトール類としては、1-ナフトール、2-ナフトール等が挙げられる。

【0063】

アルデヒド類としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、ブチルアルデヒド、バレルアルデヒド、カプロンアルデヒド、ベンズアルデヒド、クロルアルデヒド、プロムアルデヒド、グリオキザール、マロンアルデヒド、スクシンアルデヒド、グルタルアルデヒド、アジピンアルデヒド、ピメリンアルデヒド、セバシンアルデヒド、アクロレイン、クロトンアルデヒド、サリチルアルデヒド、フタルアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド等が例示される。

ビフェニル系縮合剤としてビス（メチロール）ビフェニル、ビス（メトキシメチル）ビフェニル、ビス（エトキシメチル）ビフェニル、ビス（クロロメチル）ビフェニル等が例示される。

【0064】

その他の公知慣用の硬化剤としては、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸、メチルナジック酸等の酸無水物類、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、メタキシレンジアミン、イソホロンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルфон、ジアミノジフェニルエーテル、ジシアミド、ダイマー酸等の酸類とポリアミン類との縮合物であるポリアミドアミン等のアミン系化合物等が挙げられる。

【0065】

更には、エポキシ基の重合を引き起こして硬化せしめる硬化剤としてトリフェニルホスフィンなどのホスフィン化合物、テトラフェニルホスフォニウムプロマイド等のホスホニウム塩、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール等のイミダゾール類及びそれらとトリメリット酸、イソシアヌル酸、硼素等との塩であるイミダゾール塩類、

【0066】

ベンジルジメチルアミン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール等のアミン類、トリメチルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩類、ジアザビシクロ化合物及びそれらとフェノール類、フェノールノボラック樹脂類等との塩類3フッ化硼素とアミン類、エーテル化合物等との錯化合物、芳香族ホスホニウム又はヨードニウム塩などが例示できる。これら硬化剤は、単独でも良いし、2種類以上を併用しても良い。

【0067】

本発明のエポキシ樹脂組成物に使用されるエポキシ樹脂硬化剤の配合割合は、エポキシ基1当量当たり硬化剤の官能基が0.5~1.5当量好ましくは0.8~1.2当量の割合である。また、エポキシ基の重合を引き起こし硬化せしめる硬化剤の配合割合はエポキシ樹脂100重量部に対して0.1~10重量部、より好ましくは、0.2~5重量部である。

【0068】

本発明のエポキシ樹脂組成物には、必要に応じて硬化促進剤を使用することができる。硬化促進剤として、例えば、ホスフィン類、イミダゾール類、第3級アミン、三フッ化ホウ素等が挙げられる。これら硬化促進剤は、単独でも良いし、2種類以上を併用しても良い。その配合割合は、エポキシ樹脂組成物で使用される全エポキシ樹脂100重量部に対して0.1~10重量部、より好ましくは、0.2~5重量部である。

【0069】

本発明のエポキシ樹脂組成物には、必要に応じて無機充填剤を使用する事ができる。無機充填剤として、例えば、溶融シリカ、結晶シリカ、ガラス粉、アルミナ、炭酸カルシウムなどが例示される。これら無機充填剤は、単独でも良いし、2種類以上を併用しても良い。その配合割合は、エポキシ樹脂組成物全体の30~98重量%であり、好ましくは50~95重量%である。

【0070】

また、本発明のエポキシ樹脂組成物には、必要に応じて難燃剤、カップリング剤、繊維強化材、顔料、可塑剤などを配合する事ができる。

【0071】

また、本発明で用いる2官能性エポキシ化合物としては一般式(IV)及び/又は一般式(V)で示されるエポキシ化合物が好ましい。一般式(IV)で示されるエポキシ化合物として、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールC、ビスフェノールK、ビスフェノールZ、ビスフェノールS、テトラメチルビスフェノールA、テトラメチルビスフェノールF、テトラメチルビスフェノールS、テトラメチルビスフェノールZ等のビスフェノール類とエピハロヒドリンとの反応物であるビスフェノール類のエポキシ樹脂。

【0072】

ビフェノール類としてビフェノール、テトラメチルビフェノール等のビフェノール類とエピハロヒドリンとの反応物であるビフェノール型エポキシ樹脂。ジヒドロキシジフェニルスルフィド類としてジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'ーチオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)等とエピハロヒドリンとの反応物であるジヒドロキシジフェニルスルフィド型エポキシ樹脂等が例示される。

【0073】

一般式(V)で示されるエポキシ樹脂として、例えば、カテコール、レゾルシン、メチルレゾルシン、ハイドロキノン、モノメチルハイドロキノン、ジメチルハイドロキノン、トリメチルハイドロキノン、モノーtert-ブチルハイドロキノン、ジー-tert-ブチルハイドロキノン等ジヒドロキシベンゼン類とエピハロヒドリンとの反応物であるジヒドロキシベンゼン型エポキシ樹脂等が例示される。

【0074】

【実施例】

以下、実施例及び比較例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものでない。また、以下の例に記載の「部」とは、特に記載しない限り「重量部」を示す。尚、以下の説明においてエポキシ当量、全塩素含有量、GPCにより測定したn=0成分、HPLCにより測定した本発明の特定の分岐構造を有する多官能エポキシ化合物は、それぞれ以下の方法により測定した。

【0075】

エポキシ当量

試料をジオキサンに溶解して0.1N-塩酸のジオキサン溶液を加え、30分間室温にて反応させた。これにクレゾールレッドを指示薬として0.1N-水酸化ナトリウム溶液にて滴定を行い、空試験との滴定量の差を求め、これで試料量を除した値をエポキシ当量 (g/eq) とした。

【0076】

全塩素含有量

JIS K-7246に準拠して測定した値を全塩素含有量 (ppm) とした。

(GPCにより測定した $n = 0$ 成分)

東ソー株式会社製GPC分析装置HLC-8020を使用して示差屈折率計を検出器として分析した。使用したGPCカラムは、東ソー株式会社製G2000H_{XL}を2本とG1000H_X L 1本を接続したカラムシステムにより $n = 0$ 成分を分離した。 $n = 0$ 成分の含有量は、得られたGPCクロマトグラフから得られる $n = 0$ 成分のピークの面積を全成分のピーク面積で除した面積%を含有量 (%) とした。

【0077】

HPLCにより測定した本発明の特定の分岐構造を有する多官能エポキシ化合物

アジレント テクノロジー社製HPLC分析装置シリーズ1100を使用して紫外可視検出器を使用して測定波長285nmにて分析した。使用したHPLCカラムは、インターフト社製カデンツァ CD-C18、カラムサイズは、長さ100mm×内径4.6mmを使用して本発明の特定の分岐構造を有する多官能エポキシ化合物を分離した。本発明の特定の分岐構造を有する多官能エポキシ化合物の含有量は、得られたHPLCクロマトグラフから得られる特定の分岐構造を有する多官能エポキシ化合物のピークの面積を全成分のピーク面積で除した面積%を含有量 (%) とした。

【0078】

実施例1～2及び比較例1～2

実施例1

攪拌機、温度計、コンデンサーを取り付けた1Lセパラブルフラスコにエポキシ当量177g/eq、全塩素含有量1200ppm、GPCによる測定で $n = 0$ 成分が89%、HPL

Cによる分析で本発明の特定の分岐構造を有する多官能エポキシ化合物を含まない1,4-ジ-tert-ブチル-2,5-ジヒドロキシベンゼンのジグリシジルエーテル150部、トルエン470部を仕込み、80℃まで昇温して樹脂を溶解した。同温度で濃度97%の固体水酸化カリウムを6.2部加えて攪拌下で115℃まで昇温して、同温度で1時間反応した。

【0079】

反応終了後、80℃まで冷却して50部の水を加えて塩類を溶解し、静置して下層の水相及び副生するゲル化物も分離除去した。リン酸溶液にて中和後水洗液が中性になるまで樹脂溶液を水洗し、濾過した。

1.33 KPa、150℃なる条件下でトルエンを除去し目的とする樹脂（エポキシ樹脂A）を得た。

本実施例の反応条件等を第1表に、得られた樹脂性状、収量等を第2表に示す。

【0080】

実施例2.

濃度97%の固体水酸化カリウムの添加量を9.3部及び水0.7部を加えて100℃で3時間反応した以外は、実施例1と同様の操作を実施し、目的とする樹脂（エポキシ樹脂B）を得た。

本実施例の反応条件等を第1表に、得られた樹脂性状、収量等を第2表に示す。

【0081】

比較例1.

濃度97%の固体水酸化カリウムに変えて97%の固体水酸化ナトリウムを6.2部とし、反応温度90℃で3時間反応した以外は、実施例1と同様の操作を実施し、樹脂（エポキシ樹脂C）を得た。

本比較例の反応条件等を第1表に、得られた樹脂性状、収量等を第2表に示す。

【0082】

比較例2.

攪拌機、温度計、コンデンサーを取り付けた1Lセパラブルフラスコにエポキシ当量176g/eq、全塩素含有量1200ppm、GPCによる測定でn=0成分が89%、HPLCによる分析で本発明の特定の分岐構造を有する多官能エポキシ化合物を含まない1,4-ジ-tert-ブチル-2,5-ジヒドロキシベンゼンのジグリシジルエーテル150部、メタノール400部を仕込み、50℃まで昇温して同温度で1時間攪拌した。攪拌中樹脂は、完全に溶解することなくスラリー状態であった。その後、30℃まで冷却して析出している樹脂を濾別した。濾別した樹脂を1.33KPa、150℃なる条件下でメタノールを除去し樹脂（エポキシ樹脂D）を得た。

本比較例により得られた樹脂性状、収量等を第2表に示す。

【0083】

【表1】

表1

製造条件	単位	実施例1	実施例2	比較例1
アルカリ金属水酸化物の種類		水酸化カリウム	水酸化カリウム	水酸化ナトリウム
アルカリ金属水酸化物の形態		固形	固形	固形
アルカリ金属水酸化物の濃度	%	97	97	97
エポキシ樹脂1kg当たりのアルカリ金属水酸化物の添加量	g	40	60	40
反応温度	°C	115	100	85
反応中のアルカリ金属水酸化物の濃度	%	97	90	97

【0084】

【表2】

表2

性状	単位	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
樹脂の名称		エポキシ樹脂A	エポキシ樹脂B	エポキシ樹脂C	エポキシ樹脂D
エポキシ当量	g/eq	183	181	180	173
全塩素含有量	ppm	240	460	610	310
HPLCで分析した本発明の多官能エポキシ化合物	%	3.8	2.5	1.2	0.0
GPCで分析したn=0成分含有量	%	82	84	82	93
得量	g	139	145	122	128
収率	%	93	97	81	85

【0085】

実施例3～4及び比較例3～4

実施例3.

攪拌機、温度計、コンデンサーを取り付けた1Lセパラブルフラスコにエポキシ当量186g/eq、全塩素含有量1100ppm、GPCによる測定でn=0成分が90%、HPLCによる分析で本発明の特定の分岐構造を有する多官能エポキシ化合物を含まない4,4'－ジヒドロキシ－3,3',5,5'－テトラメチルビフェニルのジグリシジルエーテル150部、メチルイソブチルケトン470部を仕込み、80℃まで昇温して樹脂を溶解した。

【0086】

同温度で濃度95%の固体水酸化カリウムを8.5部加えて攪拌下で100℃まで昇温して、同温度で1時間反応した。反応終了後、80℃まで冷却して50部の水を加えて塩類を溶解し、静置して下層の水相及び副生するゲル化物も分離除去した。リン酸溶液にて中和後水洗液が中性になるまで樹脂溶液を水洗し、濾過した。1.33KPa、150℃なる条件下でメチルイソブチルケトンを除去し目的とする樹脂（エポ

キシ樹脂E)を得た。

本実施例の反応条件等を第3表に、得られた樹脂性状、収量等を第4表に示す。

【0087】

実施例4.

濃度95%の固体水酸化カリウムの添加量を6.2部とし、反応温度115℃にした以外は実施例3と同様の操作を実施し、目的とする樹脂（エポキシ樹脂F）を得た。本実施例の反応条件等を第3表に、得られた樹脂性状、収量等を第4表に示す。

【0088】

比較例3.

濃度95%の固体水酸化カリウムに変えて濃度49%水酸化ナトリウムを12.7部とし、反応温度85℃で6時間反応した以外は実施例3と同様の操作を実施し、樹脂（エポキシ樹脂G）を得た。本比較例の反応条件等を第3表に、得られた樹脂性状、収量等を第4表に示す。

【0089】

比較例4.

濃度95%の固体水酸化カリウムの添加量を0.3部とし、反応時間を3時間とした以外は実施例3と同様の操作を実施し、樹脂（エポキシ樹脂H）を得た。本比較例の反応条件等を第3表に、得られた樹脂性状、収量等を第4表に示す。

【0090】

【表3】

表3

製造条件	単位	実施例3	実施例4	比較例3	比較例4
アルカリ金属水酸化物の種類		水酸化カリウム	水酸化カリウム	水酸化ナトリウム	水酸化カリウム
アルカリ金属水酸化物の形態		固体	固体	液状	固体
アルカリ金属水酸化物の濃度	%	95	95	49	95
エポキシ樹脂1kg当たりのアルカリ金属水酸化物の添加量	g	54	40	40	2
反応温度	°C	100	115	85	115
反応中のアルカリ金属水酸化物の濃度	%	95	95	49	95

【0091】

【表4】

表4

性 状	単位	実施例3	実施例4	比較例3	比較例4
樹脂の名称		エポキシ樹脂E	エポキシ樹脂F	エポキシ樹脂G	エポキシ樹脂H
エポキシ当量	g/eq	193	190	190	188
全塩素含有量	ppm	120	320	780	880
HPLCで分析した本発明の多官能エポキシ化合物	%	3.6	3.2	1.3	0.4
GPCで分析したn=0成分含有量	%	83	84	82	78
得 量	g	142	145	114	146
收 率	%	95	97	76	97

【0092】

実施例5～6及び比較例5

実施例5.

攪拌機、温度計、コンデンサーを取り付けた1Lセパラブルフラスコにエポキシ当量177g/eq、全塩素含有量900ppmのGPCによる測定でn=0成分が95%、HPLCによる分析で本発明の特定の分岐構造を有する多官能エポキシ化合物を含まないビスフェノールAのジグリシジルエーテル150部、トルエン450部、tert-ブチルアルコール20部を仕込み、80℃まで昇温して樹脂を溶解した。同温度で濃度95%の固体水酸化カリウムを8.4部加えて攪拌下で115℃まで昇温して、同温度で1時間反応した。

【0093】

反応終了後、80℃まで冷却して50部の水を加えて塩類を溶解し、静置して下層の水相及び副生するゲル化物も分離除去した。リン酸溶液にて中和後水洗液が中性になるまで樹脂溶液を水洗し、濾過した。

1.33 KPa、150℃なる条件下でトルエンを除去し目的とする樹脂（エポキシ樹

脂K)を得た。本実施例の反応条件等を第5表に、得られた樹脂性状、収量等を第6表に示す。

【0094】

実施例6.

濃度95%の固体水酸化カリウムの添加量を6.3部とし、反応温度95℃で3時間反応した以外は実施例5と同様の操作を実施し、目的とする樹脂(エポキシ樹脂L)を得た。本実施例の反応条件等を第5表に、得られた樹脂性状、収量等を第6表に示す。

【0095】

比較例5.

攪拌機、温度計、コンデンサー、油水分離器を取り付けた1Lセパラブルフラスコにエポキシ当量178g/eq、全塩素含有量900ppmのGPCによる測定でn=0成分が95%、HPLCによる分析で本発明の特定の分岐構造を有する多官能エポキシ化合物を含まないビスフェノールAのジグリシジルエーテル150部、トルエン470部を仕込み、80℃まで昇温して樹脂を溶解した。同温度で濃度48%の水酸化ナトリウムを12部を加えて攪拌下で90℃まで昇温して、同温度で1時間反応した。

【0096】

昇温及び反応中、水をトルエンと共に沸させて、油水分離器を通して水を系外へ除去した。反応終了後、80℃まで冷却して50部の水を加えて塩類を溶解し、静置して下層の水相及び副生するゲル化物も分離除去した。リン酸溶液にて中和後水洗液が中性になるまで樹脂溶液を水洗し、濾過した。1.33 KPa、150℃なる条件下でトルエンを除去し目的とする樹脂(エポキシ樹脂M)を得た。本比較例の反応条件等を第5表に、得られた樹脂性状、収量等を第6表に示す。

【0097】

【表5】

表5

製造条件	単位	実施例5	実施例6	比較例5
アルカリ金属水酸化物の種類		水酸化カリウム	水酸化カリウム	水酸化ナトリウム
アルカリ金属水酸化物の形態		固体	固体	液状
アルカリ金属水酸化物の濃度	%	95	95	48
エポキシ樹脂1kg当たりのアルカリ金属水酸化物の添加量	g	53	40	40
反応温度	°C	100	115	90
反応中のアルカリ金属水酸化物の濃度	%	95	95	48

【0098】

【表6】

表6

性状	単位	実施例5	実施例6	比較例5
樹脂の名称		エポキシ樹脂K	エポキシ樹脂L	エポキシ樹脂M
エポキシ当量	g/eq	184	180	179
全塩素含有量	ppm	110	280	600
HPLCで分析した本発明の多官能エポキシ化合物	%	4.2	3.8	1.9
GPCで分析したn=0成分含有量	%	88	87	82
得量	g	132	140	118
收率	%	88	93	77

【0099】

比較製造例1.

攪拌機、温度計、コンデンサーを取り付けた1Lセパラブルフラスコにエポキシ樹脂E100部と1,4-ジ-tert-ブチル-2,5-ジヒドロキシベンゼン2.2部、キシレン5部を混合し130°Cまで昇温した。同温度でトリフェニルホスフィン0.5部を添加して、160°Cで5時間反応した。反応終了後160°C、1.33 KPaにてキシレンを留去して、エポキシ当量が183g/eq、全塩素290ppm、GPCにより測定したn=0成分が83%、HPLCによる分析で本発明の特定の分岐構造を有する多官能エポキシ化合物を含まないエポキシ樹脂（エポキシ樹脂N）を得た。

【0100】実施例7～8及び比較例6～7.

表2に示したエポキシ樹脂A～B及びエポキシ樹脂C～D及び本発明の効果をより明確にするために比較製造例1にて製造したエポキシ樹脂N、エポキシ樹脂硬化剤としてフェノールアルキル樹脂、硬化促進剤としてトリフェニルホスフィン、離型剤としてカルナバワックス、シランカップリング剤としてエポキシシラン、無機充填剤として球形シリカ粉末をエポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤及びシリカ粉末の合計量に対して対して87重量%になるように用いてエポキシ樹脂組成物を配合した。

【0101】

次いで、各配合物を100～120°Cで混練して、冷却後粉碎して各材料を得た、各配合を表7に示した。これら各材料を低圧トランスファー成形機で金型温度170°C、圧力64kg/cm²、成形時間120秒で成形して各試験片を得た。これら試験片を180°Cで6時間後硬化させた。得られた試験片は、室温での曲げ強さ及び弾性率、250°Cでの熱時の曲げ強さ及び弾性率、ガラス転移温度、温度85°C、湿度85%、時間72時間での吸水率、試験片を冷凍粉碎して100～150meshに分級し、これを10gと純水40gを耐圧テフロン容器中で180°C、30時間抽出した時の純水の電気伝導率及び樹脂組成物当たり抽出される塩素イオン量を表8に示した。

【0102】

【表7】

表7

配合比	単位	実施例7	実施例8	比較例6	比較例7	比較製造例1
エポキシ樹脂の種類		エポキシ樹脂A	エポキシ樹脂B	エポキシ樹脂C	エポキシ樹脂D	エポキシ樹脂N
エポキシ樹脂	部	100	100	100	100	100
エポキシ樹脂硬化剤 * 1	部	95.5	96.6	94.1	101	95.5
無機充填剤 * 2	部	1308	1316	1299	1345	1308
硬化促進剤 * 3	部	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
触型剤	部	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
シランカップリング剤 * 4	部	9	9	9	9	9
カーボンブラック	部	1	1	1	1	1

* 1：群栄化学社製 MEH-7800S 水酸基当量=175 g/eq

* 2：電気化学工業製 球状溶融シリカ粉末を以下の割合で混合して使用した。

FB-60 平均粒径 25 μ mを20重量%、

FB-35 平均粒径 10 μ mを50重量%

SO-C3 平均粒径 0.7 μ mを30重量%

* 3：トリフェニルホスフィン

* 4：信越シリコーン社製エポキシシラン KBM-403

【0103】

【表8】

表8

特性値	単位	実施例7	実施例8	比較例6	比較例7	比較例1
エポキシ樹脂の種類		エポキシ樹脂A	エポキシ樹脂B	エポキシ樹脂C	エポキシ樹脂D	エポキシ樹脂N
室温の曲げ強さ	kg/mm ²	11.85	11.87	11.82	12.08	11.21
室温の曲げ弾性率	kg/mm ²	1460	1480	1480	1560	1405
熱時の曲げ強さ	kg/mm ²	0.88	0.90	0.82	0.91	0.72
熱時の曲げ弾性率	kg/mm ²	45.2	46.5	45.8	55.3	45.3
ガラス転移温度	°C	114	115	107	117	110
吸水率	%	0.175	0.178	0.182	0.186	0.188
電気伝導率	μS/cm	48	90	125	88	105
塩素イオン	ppm	13	23	62	20	42

【0104】

【発明の効果】

本発明の高純度エポキシ樹脂は、耐熱性、低吸湿性、力学的特性に優れている。更に、イオン性不純物の溶出も少なく、本発明のエポキシ樹脂をエポキシ樹脂組成物として使用する事により電気・電子分野における封止材料として好適である。更に、本発明の高純度エポキシ樹脂の製造方法は、本発明の高純度エポキシ樹脂を容易且つ、高収量で生産でき工業的に有用である。

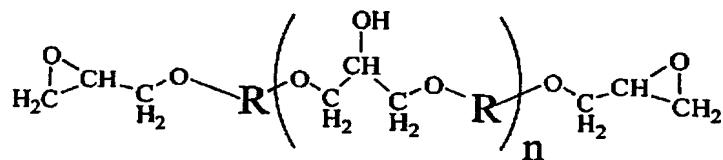
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高純度エポキシ樹脂を容易に製造する製造方法及び該高純度エポキシ樹脂を使用した信頼性の高い電子部品封止材用エポキシ樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 $n = 0$ 成分が70%以上であり且100%未満である一般式 (I) で示される2官能性エポキシ樹脂に水酸化アルカリ金属を添加して温度95~150°Cで反応し、一般式 (II) で示される多官能性エポキシ化合物を生成せしめてなる、全塩素含有量が500ppm以下であることを特徴とする高純度エポキシ樹脂の製造方法。

【化1】



【選択図】 なし

特願 2003-038326

出願人履歴情報

識別番号 [000221557]

1. 変更年月日 1997年 7月24日

[変更理由] 住所変更

住所 東京都中央区日本橋馬喰町1丁目4番16号
氏名 東都化成株式会社